

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-040926

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl.

H01M 6/06
B22F 9/08
C22C 18/00
H01M 4/06
H01M 4/12
H01M 4/42

(21)Application number : 08-214335

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1996

(72)Inventor : NAGATA HIDEKI
ICHIYA KENJI
SAITO KAZUYA

(54) ELECTROLYTE, NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND ZINC ALLOY POWDER FOR ALKALINE MANGANESE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrolyte and a negative electrode material for an alkaline manganese battery by which not only a hydrogen gas generation restraining effect at preserving time before discharge can be improved but also generation of gas after discharge can be effectively restrained, and zinc alloy powder suitable for manufacturing these.

SOLUTION: Zinc alloy powder obtained by atomizing it after alloying it by adding one kind or two or more kinds selected from a group composed of Al of 0.001 to 0.01wt.%, Bi of 0.001 to 0.05wt.%, In of 0.01 to 0.1wt.% and Pb of 0.1 to 1.0wt.% to refined molten zinc, is mixed and agitated with electrolyte composed of a potassium hydroxide aqueous solution whose zinc concentration is not more than 3wt.% and a gelatinizer, and a gel-like negative electrode material for an alkaline manganese battery is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3647980

[Date of registration] 18.02.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-40926

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 6/06			H 0 1 M 6/06	B
B 2 2 F 9/08			B 2 2 F 9/08	A
C 2 2 C 18/00			C 2 2 C 18/00	
H 0 1 M 4/06			H 0 1 M 4/06	U
4/12			4/12	E
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-214335

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月25日

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 永田 秀樹

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 一筋 健治

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 斉藤 和也

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸岡 政彦

(54) 【発明の名称】 アルカリマンガン電池用電解液と負極材および亜鉛合金粉末

(57) 【要約】

【目的】 放電前の保存時における水素ガス発生抑制効果が良好であるばかりでなく、放電後のガス発生抑制も効果的に行うことができるアルカリマンガン電池用電解液と負極材およびそれらの製造に適した亜鉛合金粉末を提供すること。

【構成】 精製した熔融亜鉛に0.001~0.01重量%のAl、0.001~0.05重量%のBi、0.01~0.1重量%のInおよび0.01~1.0重量%のPbからなる群より選ばれる1種または2種以上を添加して合金化しアトマイズして得られた亜鉛合金粉末を、亜鉛濃度が3重量%以下の水酸化カリウム水溶液からなる電解液およびゲル化材と混合攪拌してゲル状アルカリマンガン電池用負極材とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化カリウム水溶液を電解液として使用するアルカリマンガン電池において、該電解液の亜鉛濃度が3重量%以下であることを特徴とするアルカリマンガン電池用電解液。

【請求項2】 前記電解液の亜鉛濃度が0.1～2.5重量%であることを特徴とする請求項1記載のアルカリマンガン電池用電解液。

【請求項3】 前記電解液の亜鉛濃度が金属亜鉛、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物の1種以上から選択され構成されてなることを特徴とする請求項1記載のアルカリマンガン電池用電解液。

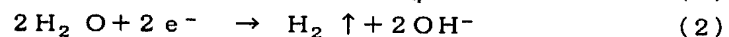
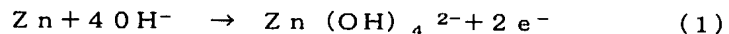
【請求項4】 精製した熔融亜鉛を添加金属成分で合金化した溶湯からアトマイズして得たアルカリ電池用亜鉛合金粉末を、亜鉛濃度が3重量%以下の水酸化カリウム水溶液からなる電解液およびゲル化剤と攪拌混合して製造されたことを特徴とするゲル状アルカリマンガン電池用負極材。

【請求項5】 前記亜鉛濃度が0.1～2.5重量%であることを特徴とする請求項4記載のアルカリマンガン電池用電解液。

【請求項6】 前記亜鉛濃度が金属亜鉛、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物の1種以上から選択され構成されてなることを特徴とする請求項4記載のアルカリマンガン電池用電解液。

【請求項7】 前記亜鉛合金粉末がAl、Bi、InおよびPbから選ばれる少なくとも1種以上を添加して合金化されている請求項4記載のゲル状アルカリマンガン電池用負極材。

【請求項8】 前記合金化成分の含有量がAl 0.001～0.01重量%、Bi 0.001～0.05重量%、In 0.01～0.1重量%およびPb 0.01～1.0重量%である請求項4記載のゲル状アルカリマンガン電池用負極材。



そこで、電解液中に予め酸化亜鉛を飽和させておくと電解液中の亜鉛酸イオンの濃度が高くなり、(1)式の反応の進行が抑制されるので水素ガス発生量が減少し電池の保存時の耐漏液性を向上させることができる。このため電解液中に予め酸化亜鉛を飽和させておく方法が一般的に行われている。しかし、この方法では放電前の水素ガス発生量の抑制は達成されるものの放電後のガス発生量の抑制には効果がなく、また電解液に酸化亜鉛を溶解させることで電池の内部抵抗が大きくなり、放電性能が低下するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の課題を解決すべくなされたもので、水素ガス発生を大幅に抑制すると共に、重負荷における放電性能を向

【請求項9】 精製した熔融亜鉛に0.001～0.01重量%のAl、0.001～0.05重量%のBi、0.01～0.1重量%のInおよび0.01～1.0重量%のPbからなる群より選ばれる1種または2種以上を添加し合金化した溶湯をアトマイズして製造したことを特徴とするアルカリマンガン電池負極材用亜鉛合金粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ電池用電解液、アルカリ電池の負極材（負極活物質）およびアルカリ電池用負極材となる亜鉛合金粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルカリ乾電池等電池の負極材としては亜鉛または亜鉛合金粉末が用いられている。亜鉛は水素過電圧が高いことや価格が比較的低廉であることから好んで負極材として用いられている。

【0003】この負極材に使用される電解液としては水に水酸化カリウムを40重量%程度溶解し、さらにこの電解液に酸化亜鉛を飽和状態まで溶解したものが一般的に使用される。40重量%程度の水酸化カリウム水溶液には室温で約7重量%の酸化亜鉛が溶解する。ここで電解液に酸化亜鉛を飽和状態まで溶解させるのは以下の理由による。

【0004】亜鉛は両性金属であるため40重量%水酸化カリウム溶液のような強アルカリ電解液では下記

(1) および (2) 式の示すように水素ガス発生をともなう亜鉛が亜鉛酸イオンとなって溶解する。水素ガス発生量の多いゲル状負極材を電池に組み込んだ場合、発生した水素ガスが電池の内圧を上昇させ、電池内の電解液を押し上げ、保存時に電池が漏液する。

【0005】

上させるアルカリマンガン電池用電解液、アルカリマンガン電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、水酸化カリウム中の亜鉛濃度を3重量%以下、好ましくは金属亜鉛、酸化亜鉛もしくは水酸化亜鉛を添加してその亜鉛濃度が1重量%から2.5重量%の範囲の水酸化カリウム溶液を電解液として用い、これに所定量の添加元素を合金成分として含有する亜鉛合金粉末を合体させて負極材とすることにより、両者の相乗効果によって上記目的が達成されることを見だし、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明は第1に、水酸化カリウ

ム水溶液を電解液として使用するアルカリマンガン電池において、該電解液の亜鉛濃度が3重量%以下であることを特徴とするアルカリマンガン電池用電解液；第2に、前記電解液の亜鉛濃度が0.1～2.5重量%であることを特徴とする上記第1に記載のアルカリマンガン電池用電解液；第3に、前記電解液の亜鉛濃度が金属亜鉛、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物の1種以上から選択され構成されてなることを特徴とする上記第1に記載のアルカリマンガン電池用電解液；第4に、精製した溶融亜鉛を添加金属成分で合金化した溶湯からアトマイズして得たアルカリ電池用亜鉛合金粉末を、亜鉛濃度が3重量%以下の水酸化カリウム水溶液からなる電解液およびゲル化剤と攪拌混合して製造されたことを特徴とするゲル状アルカリマンガン電池用負極材；第5に、前記亜鉛濃度が0.1～2.5重量%であることを特徴とする上記第4に記載のアルカリマンガン電池用電解液；第6に、前記亜鉛濃度が金属亜鉛、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物の1種以上から選択され構成されてなることを特徴とする上記第4に記載のアルカリマンガン電池用電解液；第7に、前記亜鉛合金粉末がAl、Bi、InおよびPbから選ばれる少なくとも1種以上を添加して合金化されている上記第4に記載のゲル状アルカリマンガン電池用負極材；第8に、前記合金化成分の含有量がAl 0.001～0.01重量%、Bi 0.001～0.05重量%、In 0.01～0.1重量%およびPb 0.01～1.0重量%である上記第4に記載のゲル状アルカリマンガン電池用負極材；第9に、精製した溶融亜鉛に0.001～0.01重量%のAl、0.001～0.05重量%のBi、0.01～0.1重量%のInおよび0.01～1.0重量%のPbからなる群より選ばれる1種または2種以上を添加し合金化した溶湯をアトマイズして製造したことを特徴とするアルカリマンガン電池負極材用亜鉛合金粉末を提供するものである。

【0009】

【作用】本発明では電解液の原料として通常使用される工業用水酸化カリウムまたはその水溶液と酸化亜鉛とが使用でき、亜鉛合金粉末の原料としては通常使用される工業用精製亜鉛が使用できる。亜鉛合金粉末の製造は、この精製亜鉛を溶解し、Al、Bi、InおよびPbから選ばれる少なくとも1種以上の合金成分を添加して亜鉛合金とすることにより行う。

【0010】アルカリ電池用の電解液としては40重量%程度（38～42重量%）の水酸化カリウム水溶液の亜鉛濃度が3重量%以下であり、0.1～2.5重量%含有されていることが好ましい。電解液中の亜鉛の濃度が3重量%を越えると放電の進行にともなって析出する酸化亜鉛量が多くなり、これがセパレータや亜鉛粒子表

面に析出して、電池の内部抵抗を増大させるため放電寿命が短くなること、また亜鉛粒子表面では、後述するように酸化亜鉛と亜鉛との局部電池の形成により放電後の水素ガス発生量が著しく大きくなり、耐漏液性が低下するためである。

【0011】上記の電解液を用いて十分な効果を発揮させるためには亜鉛合金粉末中の添加金属を以下の様にするのが重要であり、従来の亜鉛合金粉末では電解液中の酸化亜鉛を減少させたものを使用しても、放電後のガス発生は抑制されるが、放電前の保存時の水素ガス発生量が多い為に貯蔵性が著しく劣ることとなる。

【0012】また、上記亜鉛の添加金属のうちAlは亜鉛に合金化することにより、合金粉末粒子表面を平滑にし、反応性に関係する表面積を減少させ、ガス発生を抑制する効果があり、Bi、In、Pbは合金粉末表面の水素過電圧を高めて電池として保存中の腐食によるガス発生を抑制する作用があり、これらの添加物は、Al 0.001～0.1重量%、Bi 0.001～0.05重量%、In 0.01～0.1重量%、Pb 0.01～1.0重量%の成分範囲で含有するのが好ましく、これらの範囲を逸脱した場合は効果が小さいか十分な効果が得られないことがある。

【0013】従来、亜鉛のアルカリ溶液中における水素ガス発生を伴う腐食については亜鉛中に含まれる微量不純物元素、特にFe、Ni、Co、Sbなどの水素過電圧の小さい元素による局部電池の生成が主たる原因と考えられていた。しかし、これらの元素を極限まで減らしてもなお水素ガス発生を伴う亜鉛の腐食が発生すること、さらに、亜鉛粉末を負極材としたアルカリ電池を過放電状態にした場合、放電前よりも数十倍高い水素ガス発生が生じる現象は上述の不純物の影響だけでは説明できなかった。そこで本発明者らは過放電後に発生する異常なガス発生量の原因を調べるために放電生成物である酸化亜鉛および電解液に予め溶解させる酸化亜鉛に着目し種々の試験を行った結果、この酸化亜鉛が水素ガス発生源になりうることを突き止め本発明に達した。以下にその試験結果の一例を示す。試験（1）は所定量の添加金属を溶解させた亜鉛合金溶湯からアトマイズ法により亜鉛合金粉末を作成し、この亜鉛合金粉末に酸化亜鉛粉末を配合し、40重量%水酸化カリウム水溶液に浸漬しそのガス発生量について調べた。試験（2）は試験（1）と同様に亜鉛合金粉末を作成し、酸化亜鉛量の異なる電解液の濃度を使用し、電解液を所定量の水で希釈したものを用いて試験（1）と同様に水素ガス発生量について調べたものである。

【0014】

【表1】

試験(1)の結果

配合比 (%)		水素ガス発生速度 $\mu\text{l/g} \cdot \text{day}$
亜鉛合金粉末	酸化亜鉛粉末	
100	0	10
50	50	50
0	100	0

【0015】

【表2】

試験(2)の結果

		水素ガス発生速度 $\mu\text{l/g} \cdot \text{day}$	
配合比 (%)		酸化亜鉛添加量	
電解液	水	3%	飽和
100	0	10	8
80	20	24	23
60	40	39	126
40	60	112	197
20	80	249	357

【0016】試験(1)の結果より、酸化亜鉛粉末を混合した亜鉛合金粉末は著しい水素ガス発生量を示し、酸化亜鉛がガス発生源であることが分かる。試験(2)の結果より、酸化亜鉛溶解量の多い電解液を使用すると水で希釈した場合に水素ガス発生量の増加が大きいことが分かる。試験(2)の結果は電解液を水で希釈することで予め溶解させた酸化亜鉛が水酸化亜鉛として析出した量の違いによるものと思われ、水酸化亜鉛が亜鉛合金粉末表面に析出することで水素ガス発生が生じたものと思われる。

【0017】ここで電解液に溶解させる酸化亜鉛量を低減し、さらに上記添加金属を使用した亜鉛合金粉末を組み合わせることで放電後のガス発生量が低減し、放電特性が向上する理由については今のところ明確ではないが以下の様に考えられる。すなわち、酸化亜鉛を飽和状態まであらかじめ溶解させた電解液を使用して電池に組み込み放電させた場合、電解液中の酸化亜鉛が飽和状態であっても電気化学的反應においては亜鉛が亜鉛酸イオンとなって溶解することが知られている。しかし、ある程度の溶解度以上では亜鉛酸イオンが溶解しきらずに酸化亜鉛もしくは水酸化亜鉛として析出することになる。これらは、セパレータや亜鉛粉の表面に析出することとなり、セパレータにこうした析出物が析出した場合、セパ

レータの目詰まりが起こり易くなること、亜鉛粒子表面に析出物が堆積することなどにより電解液中のイオンの移動が妨げられるため、電池の内部抵抗が大きくなり放電寿命が低下するものと考えられる。また、こうした反応で析出する酸化亜鉛や水酸化亜鉛は化学量論的欠陥によりZn過剰型のn型半導体的性質を帯びるため導電性があり、また亜鉛と比較して貴な電位を有し、さらに水素過電圧も小さいことが知られている。したがって、酸化亜鉛や水酸化亜鉛が亜鉛表面に析出した場合、局部電池を形成し、自己放電により析出物上で水素ガスが発生し、亜鉛表面上では亜鉛の溶解もしくは亜鉛の酸化が生じることとなる。これが、過放電後のガス発生量が放電前より数十倍大きい値を示す理由と考えられる。さらに、水素過電圧の大きい元素を亜鉛合金粉末中に添加することで亜鉛合金粉末自体のガス発生量が抑制されるので電解液中の酸化亜鉛量を低減化することでこれらの相乗効果により放電後のガス発生が抑制されるものと考えられる。以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

【実施例】純度99.995%以上の熔融した金属亜鉛に各添加元素を表1に示す含有量となるように添加して溶解し、この熔融物をアトマイズ法により粉体化して亜鉛合金粉末を作成した。電解液は水酸化カリウムを所定量水に溶解し、これに酸化亜鉛を所定量溶解したものを使用した。これらの亜鉛合金粉末、電解液をゲル化剤と混合してゲル状負極材とした後LR6型のセルに充填し、アルカリマンガン電池として組み込んだ。ゲル化剤としては、電池製造に通常使用されるポリアクリル酸ソーダおよびカルボキシメチルセルロース等を通常の添加量で使用することができる。本実施例ではポリアクリル酸ソーダを使用した。水素ガス発生量は放電前と10 Ω 、48hの過放電を行った後のセルについて行い、放電前は60℃、放電後は45℃の温度での水素ガス発生量を調べた。結果を表3に示した。放電性能は20℃、10 Ω 連続放電した場合の終止電圧0.7Vまでの持続時間を測定した。

【0019】

【比較例】実施例と同様に亜鉛合金粉末を作成し、電解

液に酸化亜鉛を飽和状態まで溶解させたものを使用し、実施例と同様にアルカリマンガン電池を作成し、評価を行った。結果を表3に示した。

【0020】

【表3】

実施例及び比較例

	No.	Al (%)	Bi (%)	In (%)	Pb (%)	電解液中ZnO 溶解量 (%)	水素ガス発生量*		放電時間 (h)
							放電前	放電後	
実 施 例	1	0.0030	0.010	0.050	—	0	0.10	0.30	22.2
	2	0.0030	0.010	0.050	—	1	0.08	0.35	21.6
	3	0.0030	0.010	0.050	—	3	0.05	0.40	21.8
	4	0.0030	0.050	0.050	—	0	0.08	0.50	22.5
	5	0.0030	0.050	0.050	—	1	0.06	0.55	22.4
	6	0.0030	0.050	0.050	—	3	0.04	0.60	22.0
	7	0.0100	0.050	0.050	—	0	0.06	0.40	22.1
	8	0.0100	0.050	0.050	—	1	0.07	0.45	21.8
	9	0.0100	0.050	0.050	—	3	0.05	0.50	21.6
	10	—	0.050	0.050	0.050	0	0.07	0.55	22.3
	11	—	0.050	0.050	0.050	1	0.07	0.60	22.0
	12	—	0.050	0.050	0.050	3	0.06	0.70	22.1
比 較 例	13	0.0030	0.010	0.050	—	5	0.06	1.20	20.0
	14	0.0030	0.010	0.050	—	飽和	0.04	1.50	19.8
	15	0.010	0.050	0.050	—	5	0.04	3.20	20.5
	16	0.010	0.050	0.050	—	飽和	0.05	3.60	20.4
	17	—	0.050	0.050	0.050	5	0.06	4.20	20.6
	18	—	0.050	0.050	0.050	飽和	0.06	4.80	20.8

*単位 ml/(LR6・day)

表3の結果から分かるように、電解液中の酸化亜鉛添加量を3%以下とすることで、過放電後の水素ガス発生量が飽和状態と比較して1/3～1/2まで抑制されることが分かる。また、放電性能も酸化亜鉛を飽和状態としたものと比して10%程度向上することが分かる。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば放電後の水素ガス発生量が大幅に抑制されるので、安全性が飛躍的に向上し、さらに放電性能も向上したアルカリマンガン電池を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

H01M 4/42

識別記号

庁内整理番号

FI

H01M 4/42

技術表示箇所